

**①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

Offenlegungsschrift
DE 40 10 784 A 1

(21) Aktenzeichen: P 40 10 784.1
 (22) Anmeldetag: 4. 4. 90
 (43) Offenlegungstag: 10. 10. 91

(51) Int. Cl.⁵:
C 08 F 220/30
// C08F 220/20,
220/22, 220/28,
220/30, 220/38, C08J
5/00, C08L 33:14,
B29D 11/00, G02B
1/04, G11B 7/24

DE 4010784 A1

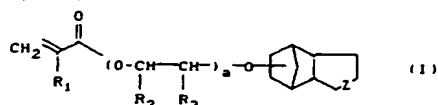
⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Buysch, Hans-Josef, Dipl.-Chem., Dr.; Klöcker,
Werner, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Meier, Helmut-Martin, Dipl.-Chem., Dr., 4030
Ratingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

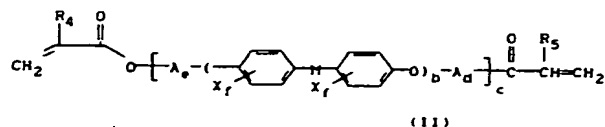
54 Duroplastische Terpolymerisate und ihre Verwendung zur Herstellung von Formteilen

57) Die Erfindung betrifft duroplastische Terpolymerisate, hergestellt durch Polymerisation von
A) Acrylestern der Formel I



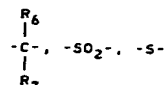
worin

R₁, R₂ und R₃ Wasserstoff oder Methyl,
a die Zahlen 0, 1 oder 2 und
Z eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet,
B) Acrylestern der Formel II



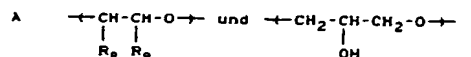
worin

b für 1 bis 3, c für 1 bis 5, d für 0 bis 3, e für 0 bis 3 und f für 0 bis 4 steht und -M- eine Einfachbindung,



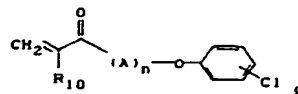
und

-O- bedeutet,
X Wasserstoff, Methyl oder Chlor



R₄, R₅, R₈ und R₉ Wasserstoff oder Methyl,
R₆ und R₇ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyclohexyl oder
Phenyl
bedeuten und

C) Acrylestern der Formel III



worin

A, R₈ und R₉ die bei Formel II genannte Bedeutung haben und

R₁₀ Wasserstoff oder Methyl

g die Zahlen 1 bis 5 und

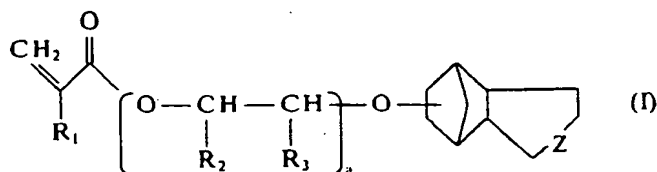
n die Zahlen 0, 1 und 2 bedeutet.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der genannten Terpolymerisate zur Herstellung von Formteilen.

Beschreibung

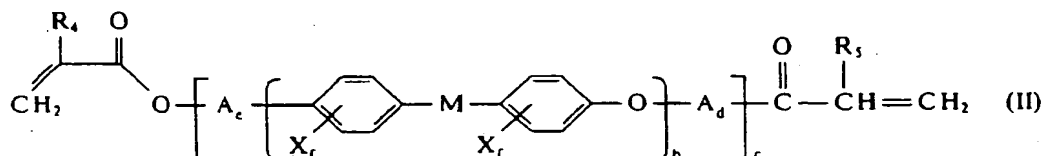
Die Erfindung betrifft duroplastische Terpolymerisate, hergestellt durch Polymerisation von

A) Acrylestern der Formel I



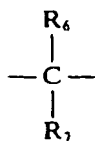
worin

R_1, R_2 und R_3 Wasserstoff oder Methyl,
a die Zahlen 0, 1 oder 2 und
Z eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet,
B) Acrylestern der Formel II

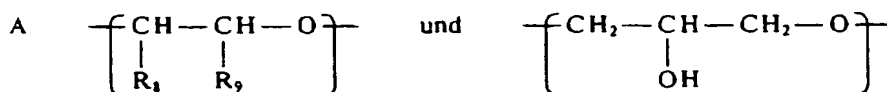


worin

b für 1 bis 3, c für 1 bis 5, d für 0 bis 3, e für 0 bis 3 und f für 0 bis 4 steht und
—M— eine Einfachbindung,

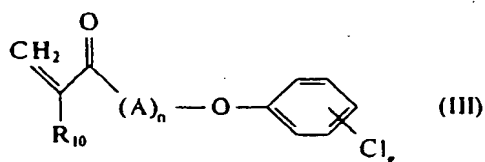


—SO₂—, —S— und —O— bedeutet,
X Wasserstoff, Methyl oder Chlor,



$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_8$ und R_9 Wasserstoff oder Methyl,
 R_6 und R_7 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl
bedeuten, und

C) Acrylestern der Formel III



worin

A, R_8 und R_9 die bei Formel II genannte Bedeutung haben und
 R_{10} Wasserstoff oder Methyl,
g die Zahlen 1 bis 5 und
n die Zahlen 0, 1 und 2 bedeutet.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der genannten Terpolymerisate zur Herstellung von Formteilen.

Größere Schlagzähigkeit und die damit gegebene höhere Bruchsisicherheit sowie geringes Gewicht und auch einfache Fertigung sind die Vorteile von optischen Formteilen, z. B. Linsen, aus Kunststoff gegenüber denen aus Glas. Die verwendeten Kunststoffe müssen allerdings neben der erwähnten Bruchsisicherheit noch eine Reihe anderer günstiger Eigenschaften aufweisen. Das Gewicht einer Linse kann um so geringer werden, je höher der Brechungsindex des verwendeten Materials ist.

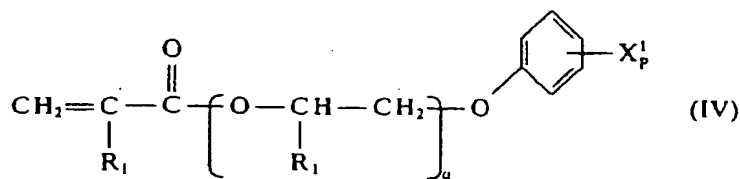
Das zur Zeit primär eingesetzte Monomer für die Linsenherstellung ist Diethylenglykol-bisallylcarbonat. Das daraus gewonnene Polymerisat (CR 39) besitzt einen Brechungsindex (n_D) von 1,49 und eine Abbe-Zahl von $v_D = 59$. Dieses Material hat zwar hervorragende Eigenschaften, aber Linsen daraus sind dicker als entsprechende aus Glas. Es ist also wichtig, Kunststoffe mit höherem Brechungsindex zu entwickeln. Allerdings darf dieser höhere Brechungsindex nicht mit einer Absenkung der Abbe-Zahl v einhergehen, die ein Maß für die Dispersion, d. h. für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge des Lichtes, darstellt. Je kleiner die Abbe-Zahl ist, desto größer ist die Dispersion, was zu Farberscheinungen und unzureichender Abbildungsschärfe im Randbereich der Linsen führen kann, d. h. aber, daß mit steigendem Brechungsindex die Abbe-Zahl einen hohen Wert behalten sollte. Dieser sollte möglichst oberhalb 35 liegen. Nun zeigen aber Kunststoffe in der Regel eine gegenläufige Korrelation von Brechungsindex und Abbe-Zahl:

Tabelle 1

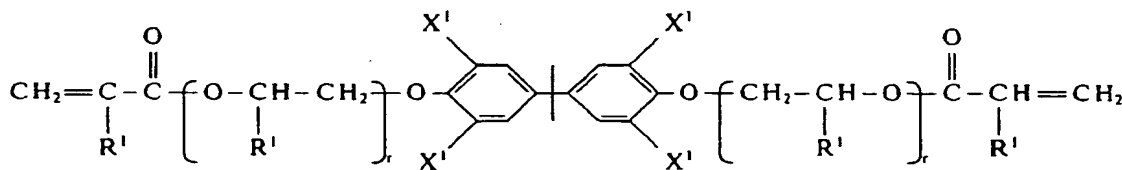
Brechungs- index n_D	Abbe-Zahl v_D	
CR 39	1,49	59
Polystyrol	1,59	31
Polycarbonat aus Bisphenol A	1,59	30
Polynaphthylmethacrylat	1,64	24
Polyvinyl-naphthalin	1,68	20

Aus den Zahlen der Tabelle 1 folgt, daß es nicht problematisch ist, die Brechzahl n eines Kunststoffes zu erhöhen, wohl aber sehr schwierig ist, gleichzeitig die Abbe-Zahl auf geeignetem Niveau zu halten. Die Aufgabe besteht also darin, eine hohe Brechzahl und eine hohe Abbe-Zahl bei der Herstellung eines Kunststoffes zu vereinen.

Es ist bekannt, daß bestimmte, mit Halogen (außer Fluor) substituierte Aromaten den Polymeren hohe Brechzahlen verleihen. So wird nach der EP-A 1 42 921 vorgeschlagen, Monomere der Formel IV



mit vernetzenden Monomeren, bevorzugt der Formel V



worin

$\text{R}^1 = -\text{H}, -\text{CH}_3,$

X^1 und $\text{x}^1 = \text{Halogen, außer Fluor, besonders Brom,}$

$p = 1 \text{ bis } 5, q = 1 \text{ bis } 4, r = 0 \text{ bis } 4$

bedeutet,

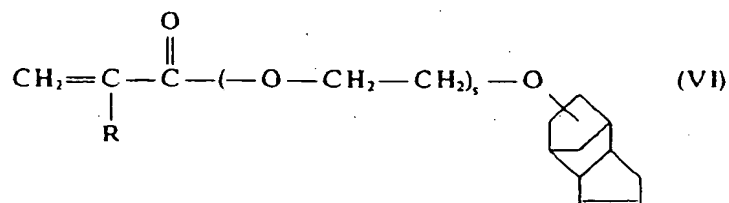
zu copolymerisieren, um zu Kunststoffen mit hohem Brechungsindex zu gelangen.

Die auf diese Weise zu erzielenden Brechzahlen sind zwar niedriger als die hohen der Tabelle 1, aber dafür sind die Abbe-Zahlen etwas höher. Allerdings wird von den vorbeschriebenen Monomeren gesagt, daß sie verfärbend wirken und hoch gereinigt werden müssen, damit diese Verfärbungen erträglich werden. Außerdem soll die Mitverwendung von Styrol für die Erzielung farbloser Polymerisate notwendig sein.

Alle Beispiele der obengenannten EP-A werden mit Brom enthaltenden Monomeren durchgeführt, was seinen Grund in der besonderen Steigerung der Brechzahl durch Bromsubstituenten findet. Dadurch erhält man

Kunststoffe mit außerordentlich hohen Halogengehalten um 50 Gew.-% und mehr.

In der japanischen Schrift Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 59 007 901 (Shö 59-7901; CA 101, 24 710m) wird vorgeschlagen, Monomere der Formel VI



worin

R = -H, -CH₃ und

s = 0 bis 2 ist,

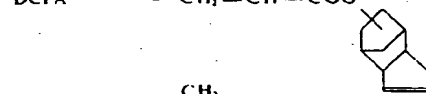
mit Aromaten enthaltenden Monomeren zu copolymerisieren.

Unter den dort genannten Monomeren befinden sich solche mit einer und solche mit zwei oder mehreren polymerisationsfähigen Doppelbindungen. Man erhält Polymere mit teilweise großen Brechzahlen und verhältnismäßig großen Abbe-Zahlen, wie die folgende Tabelle 2 zeigt:

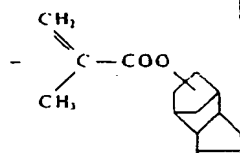
Tabelle 2

	Monomere	Gewichts- verhältnis [Gew.-%]	Brechungs- index n_D	Abbe- Zahl v_D	Vernetzung	
1	DCPA/NMA	70/30	1,573	40	n. v.	5
2	DCPA/VN	70/30	1,580	39	n. v.	10
3	DCPA/DVB	80/20	1,551	44	v.	
4	DCPMA/St	60/40	1,560	40	n. v.	
5	DCPMA/CST	40/60	1,580	36	n. v.	15
6	DCPA/DIAP/BzMA	50/30/20	1,555	44	v.	
7	DCPMA/DCSt	50/50	1,581	38	n. v.	
8	DCPOEM/Br PhMA	80/20	1,558	42	n. v.	20
9	DCPA/VT	70/30	1,569	40	n. v.	
10	DCPA/VPS	60/40	1,587	41	n. v.	
11	DCPA/BMEPP	70/30	1,548	44	v.	25
12	DCPA/Br BPA DMA	90/10	1,547	49	v.	

Erläuterungen zu Tabelle 2:

NMA - α -NaphthylmethacrylatDCPA - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$ 

DCPMA



VN = 2-Vinylnaphthalin

DVB = Divinylbenzol

St = Styrol

CST = Chlorstyrol

DIAP = Diallylisophthalat

BzMA = Benzylmethacrylat

DCSt = Dichlorstyrol

DCPOEM - $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 

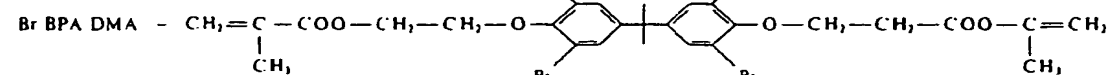
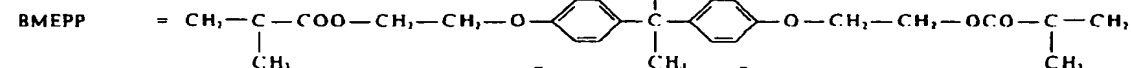
Br PMA - Tribromphenylmethacrylat

DCPOE - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 

BPA DMA - Bisphenol A-dimethacrylat

VT = Vinyltoluol

VPS = Vinylphenylsulfid



v. = vernetzt

n. v. = nicht vernetzt

Die genaue Betrachtung der Tabelle zeigt jedoch, daß immer dann Polymere erhalten werden, die für beide

kritischen Zahlen relativ große Werte aufweisen, wenn Monomere mit je nur einer polymerisationsfähigen Doppelbindung eingesetzt werden, wie in den Beispielen 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9 und 10.

In den anderen Beispielen, wo Monomere mit zwei polymerisationsfähigen Doppelbindungen verwendet werden, fallen die Zahlenpaare für die Brechung und Dispersion wesentlich ungünstiger aus. Die auf S. ff. erläuterte Korrelation von Brech- und Abbe-Zahl kommt hier wieder klar zum Ausdruck.

Daraus muß also geschlossen werden, daß bei vernetzender Polymerisation in Gegenwart des Monomers der Struktur VI hinsichtlich der optischen Daten weniger geeignete Polymerisate entstehen als bei nicht vernetzender. Für den praktischen Einsatz der Polymerisate für optische Formteile sind neben den optischen auch gewisse mechanische und chemische Mindestanforderungen zu erfüllen, wie auch in der EP-A 1 42 921 auf Seite 5 erläutert ist. Nicht vernetzte Polymere der hier besprochenen Art mit hohem Aromatengehalt sind in der Regel spröde, können deshalb nur schwierig geschnitten werden und sind nicht bruchstabil, zeigen bei Schleifvorgängen infolge des Thermoplastencharakters Schmiereffekte und sind außerdem unbeständig gegenüber Chemikalien und Lösungsmitteln.

Diese Erkenntnisse sind zwar sowohl in der EP-A 1 42 921 als auch in der jap. Schrift Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 80 013 742 (Offenlegungsschrift Shō 55-13 747, identisch mit DE-OS 29 28 242; CA 93, 27 420u) berücksichtigt, und man hat Duomere mit hinreichender Chemikalienbeständigkeit vorgeschlagen.

Die Polymere der EP-A 1 42 921 sind jedoch wegen ihres hohen Bromgehaltes und der damit verbundenen Verfärbung für hochqualifizierte optische Formteile ungeeignet.

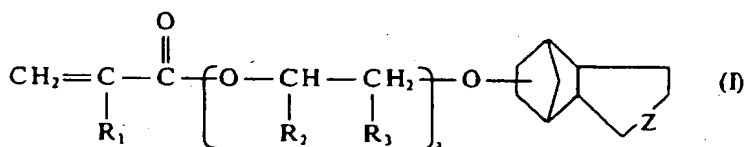
Unter den vielen in den Beispielen der JP 55 013 747 beschriebenen Polymeren befindet sich kein einziges, das bei hohem Brechungsindex $> 1,56$ eine Abbe-Zahl von > 37 aufweist und damit den in dem JP 59 007 901 geforderten optischen Eigenschaften genügt.

Eine vernetzende Polymerisation aber ist notwendig, damit man einen möglichst schlagzäh, chemikalien- und lösungsmittelfesten und thermostabilen Kunststoff für Linsen erhält.

Nach der EP-A 1 42 921 wiederum mußte man annehmen, daß mit den dort vorgeschlagenen Monomeren ohne Styrol verfärbte Polymere entstehen und daß im allgemeinen hohe Brechzahlen, aber unzureichende Abbe-Zahlen resultieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Terpolymere, hergestellt durch Polymerisation von Gemischen aus

A) von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 28 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren der Formel I



worin

R_1 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Methyl,

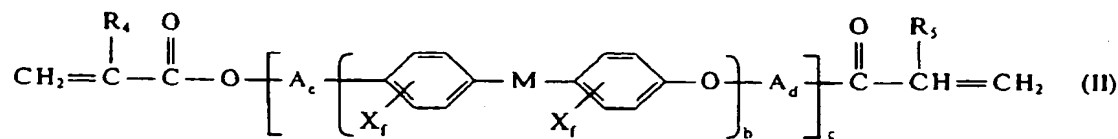
R_2, R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

a eine Zahl von 0 bis 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 1,

Z eine Einfach- oder Doppelbindung bedeuten,

und

B) von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 28 bis 45 Gew.-% mindestens eines Monomeren der Formel II



in der

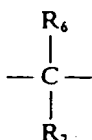
b für die Zahlen 1, 2 oder 3, bevorzugt für die Zahlen 1 oder 2, besonders bevorzugt für 1,

c für die Zahlen von 1 bis 5, bevorzugt für die Zahlen 1, 3 und 5, besonders bevorzugt für 1,

d für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 bis 1,

e für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1 steht,

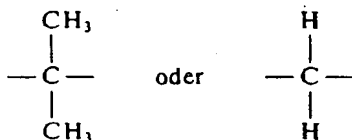
— M — die Reste



5

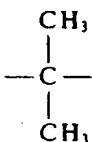
—SO₂—, —S—, —O—, oder eine Einfachbindung, bevorzugt

10



15

besonders bevorzugt



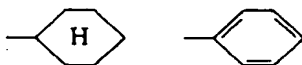
20

bedeutet,

25

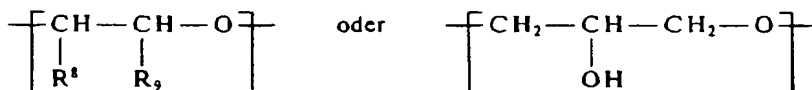
f für die Zahlen von 0 bis 4, bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 steht,
 —X— Wasserstoff, —CH₃ oder Cl, bevorzugt Wasserstoff oder —CH₃, besonders bevorzugt Wasserstoff,
 R₄, R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder —CH₃, bevorzugt —CH₃,
 R₆, R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, —CH₃, —C₂H₅,

30



35

—A— die Reste

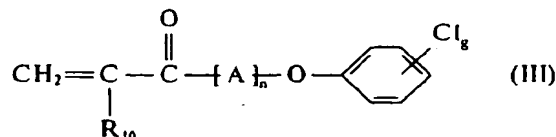


40

R₈, R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff oder —CH₃, bevorzugt Wasserstoff,
 bedeuten, und

C) von 5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 46 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 37 Gew.-%
 mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel III

45



50

worin

55

R₁₀ Wasserstoff oder —CH₃, bevorzugt —CH₃,

g eine Zahl von 1 bis 5, bevorzugt von 3 bis 5 und besonders bevorzugt 5,

n eine Zahl von 0 bis 2, bevorzugt 1,

bedeutet,

A die in Formel II für A angegebene Bedeutung

60

hat,

in Gegenwart eines oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren, eines oder mehrerer Beschleuniger, gegebenenfalls eines oder mehrerer Zusatzbeschleuniger, gegebenenfalls bei Strahlenhärtung eines Coinitiators, gegebenenfalls eines oder mehrerer Inhibitoren.

65

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate sind Reaktionsharzformstoffe. Sie haben duroplastische Eigenschaften (Duroplaste) und sind transparent.

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate weisen eine Brechzahl n_D größer als 1,56 und eine Abbe-Zahl größer

oder gleich 37 auf.

Die Herstellung der Reaktionsharzformstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise durch Polymerisation bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 160°C mittels thermisch chemisch oder durch Strahlung, z. B. durch UV-Strahlung, erzeugter Radikale. Gegebenenfalls kann die Restpolymerisation, vor allem bei Polymerisaten mit höheren Glasübergangstemperaturen, durch eine Wärmenachbehandlung (Temperung) oberhalb von 50°C, jedoch maximal bei einer Temperatur von +30°C oberhalb der Glasatemperatur (T_g), vorzugsweise bei 80 bis 100°C erfolgen.

Erfindungsgemäße Monomere A) der Formel I sind z. B. Acrylate und Methacrylate von 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-inden-5(6)-ol und Octahydro-4,7-methano-1H-inden-5-ol und deren Isomere, von mono- und Oligo-β-Hydroxyethyl- bzw. β-Hydroxypropyl-ether der genannten Indenole sowie deren Isomeren und Gemische.

Monomere B) im Sinne dieser Erfindung, die der Formel II entsprechen, sind Acrylester und Methacrylester, vorzugsweise Methacrylester von Bisphenolen, deren kernsubstituierten Derivaten wie Tetramethylbisphenol A oder F und/oder deren Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten, z. B. von Sulfonyl-Bisphenol, Thio-Bisphenol, Bisphenol A und F, bevorzugt von Bisphenol A und F, oder deren Gemische, mit einem Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgrad von 1 bis 2. Weitere geeignete Monomere der Formel II sind Acrylate und Methacrylate, vorzugsweise Methacrylate von Bisglycidylethern der genannten Bisphenole oder deren Gemische, bevorzugt von Bisphenol A und F, sowie die Reaktionsprodukte aus Bisphenol-bis-Glycidylethern und gleichen oder unterschiedlichen Bisphenolen, im Molverhältnis von 1 : 2 bis 5 : 1 (Bisphenol-bis-glycidylether : Bisphenol), bevorzugt im Molverhältnis 1 : 2 bis 2 : 1, bevorzugt Bisphenol A und F und deren kernsubstituierten Derivaten wie Tetramethyl- oder Tetrachlorbisphenol A und F.

Geeignete Monomere C), die der Formel III entsprechen, sind z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlorphenol sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte mit einem Ethoxylierungsgrad bzw. Propoxylierungsgrad von 1 bis 2.

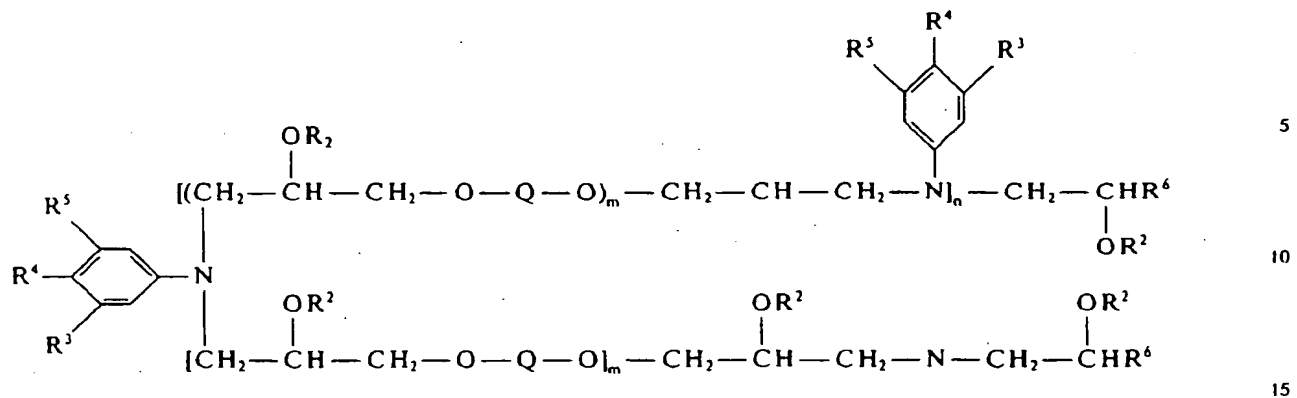
Geeignete Polymerisationsinitiatoren im Sinne dieser Erfindung sind Diacylperoxide, Peroxydicarbonate, Perester, Perketale, Dialkylperoxide, Ketonperoxide, Hydroperoxide, z. B. Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid, Di-lauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, Diisopropylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Bis-(4-t-Butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, t-Butyl-perpivalat, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, t-Butyl-perbenzoat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis-(t-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-cyclohexan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, n-Butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerat, Ethyl-3,3-bis(t-butylperoxy)butyrat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, Di-t-butylperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Methyl-ethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid und gegebenenfalls Gemische der genannten Verbindungen und/oder deren Zubereitungen, z. B. von 40 bis 60 Gew.-% Initiator in von 60 bis 40 Gew.-% Weichmacher auf Basis Phthalate, Adipate, Phosphate.

Für die Strahlenhärtung, vorzugsweise für die Härtung mit UV-Strahlen geeignete Initiatoren sind z. B. Benzophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Methyl-1,4-(methylthio)-phenyl-2-morpholinopropanon-1, Benzoin-Ether, vorzugsweise Benzoinisopropyl- und -isobutyl-Ether, Benzildiketale, vorzugsweise Benzildimethylketal, ferner Champferchinon und gegebenenfalls Gemische der genannten Verbindungen und/oder deren Zubereitungen, z. B. in Weichmachern und/oder den verwendeten und/oder anderen Reaktionspartnern.

Die Polymerisationsinitiatoren werden in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-%-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-% Teile der Summe der Monomeren (A + B + C), eingesetzt.

Geeignete Coinitiatoren für die Strahlenhärtung sind aliphatische tert. Amine, Aldehyde, aromatische tert. Amine (derart, wie sie z. B. im Kapitel "Beschleuniger" beschrieben sind), z. B. N,N-Dimethyl-ethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Triethanolamin und Ester aus diesen Alkanolaminen, z. B. mit Benzoesäure, Acrylsäure oder Phthalsäuren; Benzaldehyde, Terephthalaldialdehyd, Glutardialdehyd und Phenylacetaldehyd, p-N,N-dimethylamino-benzolsulfonsäurediallylamid.

Beschleuniger im Sinne dieser Erfindung sind in den Reaktionsmassen lösliche anorganische, vorzugsweise organische Salze sowie Komplexverbindungen von Metallen, vorzugsweise von Cobalt und Vanadin, z. B. Cobalt-Octoat, -Naphthenat, -Acetylacetonat, Vanadylacetylacetonat, Vanadylacetonat, Vanadyl-p-Toluolsulfonat, Vanadylsalze von partiellen Phosphorsäureestern, Pyro- oder Polyphosphorsäureestern, ferner Amine, vorzugsweise tertiäre Alkylarylamine, z. B. N,N-Dimethylanilin, auch N,N-Dimethylanilin 10%ig in Styrol, N,N-Diethylanilin, auch als Lösung 10%ig in Styrol, N,N-Dimethyl-p-toluidin, auch in Lösung, N,N-bis(β-hydroxyethyl)p-toluidin, N,N-bis(β-hydroxypropyl)p-toluidin, N,N-bis(β-hydroxyethyl)p-toluidin-phthalat, N,N-bis(β-hydroxypropyl)p-toluidin-adipat (n. Le A 12 478), tert. Amin nach DE 32 02 090 der Formel



worin Q bevorzugt



R₁ bevorzugt Wasserstoff, R₂ bevorzugt N-C₆-C₁₈-Alkylcarbamyl, z. B. Phenylcarbamoyl oder Benzoyl, R₃ und R₅ bevorzugt Wasserstoff, R₄ bevorzugt Methyl, R₆ bevorzugt Wasserstoff oder Methyl und m, n bevorzugt die Zahl 1 bedeuten, z. B. 70%ig in Styrol, tert. Arylamin-Typ in Gemisch mit N,N-bis(β-hydroxyethyl)-m-chlor-anilin (Molverhältnis 1 : 1 bis 6 : 1).

Die Beschleuniger werden in Mengen von 0,00001 bis 0,5 vorzugsweise von 0,00002 bis 0,1 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Monomeren (A + B + C), eingesetzt.

Zusatzbeschleuniger (Promotoren) im Sinne dieser Erfindung für Härtungen mit Beschleunigern auf Basis von Cobaltverbindungen sind die bei Beschleunigern genannten Amine, vorzugsweise N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyl-p-Toluidin, N,N-bis-β-hydroxyethyl- und/oder -propyl-p-Toluidin und/oder deren Ester, z. B. mit Adipinsäure, Phthalsäuren, C₂—C₁₀-Monocarbonsäuren, Zusatzbeschleuniger für Vanadinverbindungen sind Thiole und Thiocarbonylsäureester, vorzugsweise Thioglykolsäureester, wie z. B. in der deutschen Auslegeschrift 20 25 410 beschrieben.

Die Zusatzbeschleuniger werden in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,001 bis 1 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Monomeren (A + B + C), eingesetzt.

Inhibitoren im Sinne dieser Erfindung sind Benzochinon, Toluchinon, Naphthochinone, Trimethylchinon, Mono- und Di-tert.-Butylchinon und/oder deren Hydrochinone, vorzugsweise Hydrochinon, Toluhydrochinon, 1,4-Naphthohydrochinon, Brenzcatechine, vorzugsweise tert.-Butyl-Brenzcatechin, sowie deren Mono-alkylether, ferner Chloranil und lösliche Kupfersalze und/oder -komplexe, z. B. Kupfer-Naphthenat, -Octoat, -Acetylacetonat, Kupfer(I)-chlorid-phosphit-Komplexe sowie Gemische der genannten Verbindungen.

Die Inhibitoren werden in Mengen von 0,00001 bis 0,5 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,00001 bis 0,01 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Monomeren (A + B + C), eingesetzt.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Monomergemische zunächst photochemisch so weit zu polymerisieren, daß die Formkörper für eine Entfernung aus der Form hinreichend stabil sind und dann thermisch ausgehärtet werden können. Dazu ist dann allerdings erforderlich, daß wenigstens ein thermischer und ein photochemischer Polymerisationsinitiator verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Terpolymerisate zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von optischen Formkörpern. Diese dienen beispielsweise als Verbindungselemente für Lichtleiter, optoelektronische Bauelemente, Datenspeicher, Linsen für optische Bauteile und Geräte sowie besonders als sphärische und asphärische Augenkorrekturlinsen.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die aus den erfindungsgemäßen Terpolymerisaten hergestellten Formkörper.

Beispiele

Allgemeine Versuchsbeschreibung

Zwei Silikat-(Fenster-)Glasscheiben (200 × 270 × 3 mm) werden mit einem ca. 4 mm (runder Querschnitt) oder 1 mm (rechteckiger Querschnitt) dicken Weich-PVC-Dichtungsband an den zwei langen und einer kurzen Seite der Scheiben auf Abstand gehalten. An diesen Seiten wird die Kombination mittels drei Federstahlklammern (eckiger, U-förmiger Querschnitt, Länge der Klammern ca. 210 mm) fixiert.

Als Trennmittel diene eine 5%ige Lösung von Sojalecithin in Xylol.

Die Härtung erfolgte im allgemeinen bei Raumtemperatur (23°C), falls nicht anders angegeben.

Gehärtet wurde mittels organischer Peroxide und Beschleuniger und gegebenenfalls Zusatzbeschleuniger und gegebenenfalls Inhibitoren in einer senkrecht stehenden Form (im Wasserbad oder im Ölbad, falls angegeben), oder durch kontinuierliche oder Intervallbestrahlung in Gegenwart von UV-Initiatoren und — falls vermerkt — zusätzlich organischen Peroxiden.

5 Als Strahlungsquelle zur Strahlungshärtung dienten 4 Leuchtstoffröhren vom Typ TKL 40 W/09, Philips.

Der Abstand der Leuchtstoffröhren von der Form betrug ca. 4,5 cm.

Die Wärmebehandlung erfolgte im allgemeinen über Nacht bei ca. 90°C. Die Formen wurden dann im Wärmeschrank auf ca. 30°C abgekühlt und anschließend entformt (falls nicht anders angegeben).

Abkürzungen der in den Versuchsbeispielen benützten Verbindungen (Tabellen 3 und 4):

10

VA = (4,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-bisphenol A-bismethacrylat und deren Reaktionsnebenprodukte

VB = 5(6)- β -Hydroxyethoxy-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-inden-methacrylat (Isomerengemisch)

VC = (β -Hydroxyethyl)-pentachlorphenol-methacrylat

VD = tert. Butyl-cyclohexyl-methacrylat

15

VE = Isobornylmethacrylat

VF = Styrol

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3
Beispiele, erfindungsgemäß

Erfindungsgemäß Bsp.	Zusammensetzung Gew.-%	Härter	UV-Initiator	Prüfkörperdicke (mm)	Härtungstemperatur (°C)	Härtezeit	Optische Eigenschaften		Chemikalienbeständigkeit: Gewichtsänderung nach 1 Stunde Lagerung bei RT in Aceton (%)	Trichloräthylen (%)	Herstellung Verarbeitung
							Brechzahl	Abbezahl			
1	VA 32 VB 37 VC 31	1% BP** 50 FT	—	4	80 (W)*	3 h	1,564	40	0,14	0,65	problemlos gut
2	VA 34 VB 32 VC 34	0,5% BP 50 FT	—	4	80 (W)	3 h	1,567	39	0,02	0,06	problemlos gut
3	VA 40 VB 33 VC 27	0,5% BP 50 FT	—	4	80 (W)	3 h	1,565	39	0,02	0,15	problemlos gut
4	VA 33 VB 38 VC 29	—	0,3%*** Irgacure 651	4	RT 23°C	10 min	1,566	40	0,02	0,45	problemlos gut

Die Schneid- und Schleifbarkeit war bei den erfindungsgemäßen Produkten gut bis sehr gut.

*W = Wasserbad.

** = Benzoylperoxid-Zubereitung (50%iges Pulver mit Phthalat).

*** = Firma Ciba Geigy.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 4
Vergleichsbeispiele

Vergl.- Bsp.	Zusammen- setzung Gew.-%	Härter	UV-Initiator	Prüf- körper- dicke (mm)	Härtungs- temperatur (°C)	Härtezeit	Optische Eigenschaften	Chemikalienbeständigkeit; Gew.-änderung nach 1 Stunde Lagerung bei RT in		
							Brech- zahl	Abbe- zahl	Aceton	Trichlor- ethylen (%)
1	VA 35 VC 30 VD 35	1% TBPEH**	-	4	80 (W)*	3 h	1,549	40	-0,01	0,35
2	VA 20 VC 30 VE 50	1% TBPEH	-	4	80 (W)	3 h	1,545	41	-0,01	1,74
3	VA 49 VC 40 VF 11	0,5% BP***	-	4	80 (Öl)*	3 h	1,549	33	-	-

* (W) = Wasserbad.

* (Öl) = Ölbad.

** = tert. Butylper-2-ethylhexanoat der Firma Interlox Peroxid Chemie.

*** = Benzoylperoxid-Zubereitung (50%iges Pulver mit Phthalat) (Typ: BP 50 FT, Firma Interlox Peroxid Chemie).

1. Anmerkung: Augenkorrekturlinsen mit Brechzahlen <1,55 sind zur vorteilhaften Substitution von ADC (CR 39, n = 1,49) marktwirtschaftlich nicht relevant!

2. Anmerkung: Negative Gewichtsänderungen indizieren, daß die Medienaufnahme überkompensiert wurde durch herausgelöste Substanzen!

Erläuterung der Versuche

Aus der Diskussion der Jap. Schrift Kok. Tok. Koho JP 59 007 901, Seite 5, hatte sich ergeben, daß die angegebenen Copolymere immer dann hohe Brech- und Abbe-Zahlen liefern, wenn bei der Polymerisation keine Vernetzung erfolgt. Vernetzte Produkte weisen sämtlich eine ungünstige Kombination der optischen Daten auf, nämlich eine niedrige Abbe-Zahl bei hoher Brechzahl.

Für die Verarbeitbarkeit, wie Schleifen und Fräsen der optischen Gläser, ist ein vernetzter Zustand jedoch unentbehrlich, da eine derartige Bearbeitung mit starker Wärmeentwicklung und Erweichen oder gar Schmelzen des Glases und einer Verschmierung der Werkzeuge einhergeht, wenn das optische Glas thermoplastisch verformbar, also nicht vernetzt und ausgehärtet ist. Zudem werden optische Gläser mit aggressiven Chemikalien gereinigt, die nicht vernetzte Materialien anquellen oder gar lösen. Deshalb sind nicht vernetzte Materialien für hochwertige optische Materialien nur sehr bedingt geeignet.

Vergleicht man nun das Ergebnis unserer Versuche der Tabelle 3 mit denen der Tabelle 2 (Seite 11 und Seite 5), so zeigen die erfindungsgemäß vernetzten Dreierkombinationen exakt jene guten Kombinationen und wünschenswerten optischen Daten, hohe Brech- und hohe Abbe-Zahl. Dies ist heute mehr und mehr unerlässlich, da bei hoher Brechzahl eine Mindest-Abbe-Zahl von 35 vorgeschrieben wird, damit insbesondere bei dicken Linsen — z. B. mit —6 Dioptrien — unter seitlichem Blickwinkel keine Verzerrungen der Bilder und der Farben auftreten, die eine Beeinträchtigung des Sehvermögens und damit Sicherheitsprobleme verursachen.

Die mit den Dreierkombinationen aus den Monomeren VA, VB und VC erhaltenen Polymere weisen die geforderten Eigenschaften in hohem Maße auf.

Solche optischen Daten konnten entsprechend den Vergleichsversuchen nicht mit anderen Copolymeren aus drei analogen Monomeren erhalten werden, auch nicht, wenn sie strukturell sehr ähnlich sind, wie VD, VE (Vergleich) und VB (erfindungsgemäß). Die Abbe-Zahlen liegen zwar relativ hoch, aber die Brechzahlen sinken ab (vgl. Versuch 1 und 2). Will man die Brechzahl anheben (vgl. Versuch 3), so sinkt aber — wie schon bekannt und erörtert (S. 2 und 3) — die Abbe-Zahl unter das geforderte Limit. Zum Vergleich sind in den Tabellen 5a und 5b die meisten der in Tabelle 2 (Tabelle 1 des JP 59 007 901) genannten Polymere nachgearbeitet und auf Verarbeitbarkeit und Lösungsmittelbeständigkeit geprüft worden.

Tabelle 5a
Vergleichende Untersuchungen zur Sho 59-7901 (Hoya Lens, Tabelle 1)

Ausf. Bsp.	Komponenten	Gew.-%	Brechzahl	Abbezahl	Herstell- und Verarbeitbarkeit	Chemikalien-Beständigkeit Aceton (Gew.-%)	Trichlor- ethylen (Gew.-%)	Anmerkung
1	DCPA α-NMA	70 n. v. 30	1,573	40	schl., ger., kaum entf.	-0,02	23,5*	sehr spröde
2	DCPA VN	70 n. v. 30	1,580	39	ger., kaum schneidbar	0,03	17,8	sehr spröde
3	DCPA DVB	80 20 v.	1,551	44	n. schneidbar, kaum schlb.	-0,02	0,72	<u>sehr</u> spröde
4	DCPMA St	60 n. v. 40	1,560	40	Ausbr. b. Schneid.	0,14	47,4	spröde
5	DCPMA CSi	40 n. v. 60	1,580	36	schl./dito, ger. beim Entform.	0,08	54,3	recht spröde
6	DCPA PhMA	50 n. v. 50	1,554	45	s. schl., ger., kaum schneidb.	1,04	65,1	sehr spröde
7	DCPA DCSi	50 n. v. 50	1,581	38	schw., ger. beim Entf., schwer polym.	-0,01	47,9	sehr spröde

n. v. = nicht vernetzt; v. = vernetzt; schl. = schlecht; ger. = gerissen; Ausbr. = Ausbrechen; ent. = entformbar; schlb. = schleifbar; schw. = schwer; s. = schr.
* Gewichts Zunahme bedeutet Aufnahme des Mediums (primär aggressive Lösemittel).

Tabelle 5b

Ausf. Bsp.	Komponenten	Gew.-%	Brechzahl	Abbezahl	Herstell- und Verarbeitbarkeit	Chemikalien-Beständigkeit Aceton (Gew.-%)	Trichlor- ethylen (Gew.-%)	Anmerkung
8	DCPA DHIPA BzMA	50 v. 30 20	1,555	44	sehr schl. schleißb., Schmiereffekt	7,6	29,5	sehr spröde
9	DCPA TAIC	80 v. 20	1,546	46	kaum schneidb.	0,06	13,11	sehr spröde
10	DCPA ClBzMA	30 n. v. 70	1,568	38	kaum schneidb.	7,5	63,5	sehr spröde
11	DCPA BrPhMA	50 n. v. 50	1,568	39	schl., kaum schneidb.	-0,64	79,1	sehr spröde
12	DCPOEM Br ₃ PhMA	80 n. v. 50	1,558	42	mäßig	1,26	73,7	sehr spröde
13	DCPOEM BPDMA	80 v. 20	1,545	46	mäßig uns. Schnitt, Ausbruch	0,01	0,08	spröde
14	DCPA BMEPP	70 v. 30	1,548	44	mäßig uns. Schnitt, Ausbruch	-0,01	0,4	spröde
15	DCPA BMEPP	90 v. 10	1,547	49	kaum schleißbar, uns. Schnitt, Ausbruch	-0,02	7,5	sehr spröde, Ausbr. beim Schleifen

n. v. = nicht vernetzt; v. = vernetzt; uns. = unsauber. Weitere Abkürzungen s. Tabelle 5a.

Zu Tabellen 5a und 5b

Die Formkörper wurden analog JP Sho 59-7901 zwischen Glasscheiben mit PVC-Dichtungen, Dicke 4 mm, hergestellt, gehärtet und getempert.

Peroxid: 0,2% Benzoylperoxid (Bp)

Härtung: 10 Stunden bei 60°C, 6 Stunden bei 80°C, entformen und 1 Stunde bei 100°C (Temperung)

Ausführungsbeispiele 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 15 wurden wegen Mißerfolges mit 0,2% Bp, mit 0,5% BCHPC 2 Stunden bei 50°C, 25 Stunden bis 65°C, 2 Stunden bis 80°C gehärtet und 15 Stunden bis 90°C getempert. 2 und 8 wurden in Gegenwart von 0,3% Irgacure 651 + 19 Bp mit UV-Licht gehärtet und 15 Stunden bei 90°C getempert.

DCPA:	Dicyclopentenylacrylat
DCPMA:	Dicyclopentenylmethacrylat
DCPOE:	Dicyclopentenylloxyethylacrylat
DCPOEM:	Dicyclopentenylloxyethylmethacrylat
α -NMA:	α -N-Naphthylmethacrylat
VN:	2-Vinylnaphthalin
DVB:	Divinylbenzol
St:	Styrol
Cst:	Chlorstyrol
PhMA:	Phenylmethacrylat
BzMA:	Benzylmethacrylat
DCSt:	2,6-Dichlorstyrol
DAIP:	Diallylisophthalat
TAIC:	Triallylisocyanurat
CIBzMA:	o-Chlorbenzylmethacrylat
BrPhMA:	p-Bromphenylmethacrylat
Br ₃ PhMA:	2,4,6-Tribromphenylmethacrylat
BPDMA:	Bisphenol A-dimethacrylat
BMEPP:	2,2-Bis(4-methacryloyloxyethoxyphenyl)-propan

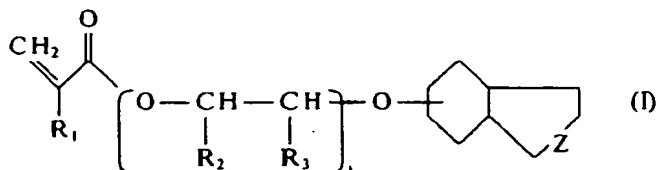
Nach den Ergebnissen der Versuche der Tabelle 5a sind praktisch alle Polymerisate der JP 59 007 901 unbrauchbar, weil sie entweder nicht vernetzt (Ausführungsbeispiele 1, 2, 4, 5 bis 7, 10 bis 12) sind und Lösungsmittel aufnehmen bei schwieriger oder unmöglicher Verarbeitbarkeit oder aber vernetzt (Ausführungsbeispiele 3, 8, 9, 13 bis 15) sind, die optischen Daten unbefriedigend sind und sogar schwer verarbeitbar und unbeständig gegen Lösemittel sind (Ausführungsbeispiele 8, 9, 15).

Ein Vergleich mit den in Tabelle 3 aufgeführten erfindungsgemäßen Polymeren weist deren Überlegenheit in den optischen Daten, der Verarbeitbarkeit und der Lösungsmittelbeständigkeit auf.

Patentansprüche

1. Terpolymerisate, hergestellt durch Polymerisieren von Gemischen aus

A) von 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel I



worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl,

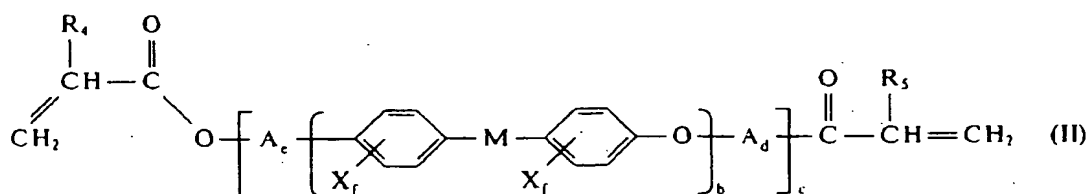
R₂, R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

a eine Zahl von 0 bis 2 und

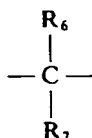
Z eine Einfach- oder Doppelbindung bedeuten

und

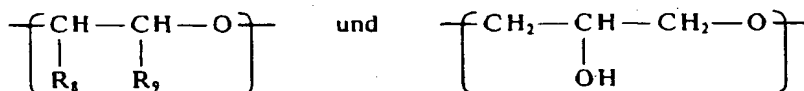
B) von 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel II



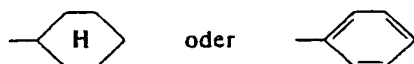
in der
b für die Zahlen 1, 2 oder 3,
c für die Zahlen von 1 bis 5,
d für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3,
e für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3,
f für die Zahlen von 0 bis 4 steht,
—M— die Reste



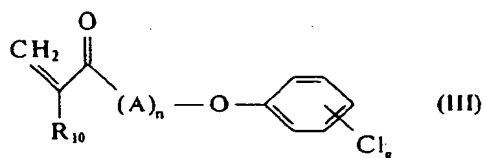
—SO₂—, —S—, —O— oder eine Einfachbindung,
—X— Wasserstoff, Methyl oder Cl,
—A— die Reste



R₄, R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
R₆, R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, —CH₃, C₂H₅,



R₈, R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff oder —CH₃ bedeuten, und
C) von 5 bis 45 Gew.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel III



worin
R₁₀ Wasserstoff oder —CH₃,
g eine Zahl von 1 bis 5,
n eine Zahl von 0 bis 2 bedeutet und
A die in Formel II für A angegebene Bedeutung hat,
in Gegenwart eines oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren, eines oder mehrerer Beschleuniger,
gegebenenfalls eines oder mehrerer Zusatzbeschleuniger, gegebenenfalls bei Strahlenthärtung eines
Coinitiators, gegebenenfalls eines oder mehrerer Inhibitoren.

2. Verwendung der Terpolymerisate gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
3. Formkörper, hergestellt aus Terpolymerisaten gemäß Anspruch 1.

– Leerseite –